

10/519681

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009735 A1

(51) 国際特許分類:
29/04, C01B 3/40, H01M 8/06

C10G 25/00,

(SAITO,Kazuhito) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県 袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/009247

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI,Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-212384 2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都 千代田区 丸の内 三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 氣仙 忠 (KISEN,Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県 袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 松本 寛人 (MATSUMOTO,Hiroto) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県 袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 勝野 尚 (KATSUNO,Hisashi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県 袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 齋藤 一仁

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR DESULFURIZATION OF LIQUID HYDROCARBONS AND PROCESS FOR PRODUCTION OF HYDROGEN FOR FUEL CELLS

(54) 発明の名称: 液状炭化水素の脱硫方法及び燃料電池用水素の製造方法

(57) Abstract: Provided is an optimum usage of a desulfurizing agent for liquid hydrocarbons by which the sulfur content of kerosene can be efficiently lowered without the addition of hydrogen and which brings about prolongation in the lifetime of the desulfurizing agent. A process for desulfurization which comprises removing sulfur and sulfur-containing compounds from kerosene by the use of a metallic desulfurizing agent without the addition of hydrogen, characterized in that the desulfurization conditions satisfy the relationship (1): $1.06 \times P_{ope}^{0.44} < T_{ope}/T_{50} < 1.78 \times P_{ope}^{0.22}$ (1) [wherein T_{ope} is operation temperature (°C); P_{ope} is operation pressure (Mpa); and T_{50} is 50% distillation temperature as determined by "test method for distillation at atmospheric pressure" stipulated in JISK2254 "Petroleum products - Determination of distillation characteristics"].

[続葉有]

WO 2004/009735 A1



(57) 要約:

灯油中の硫黄分を水素を添加することなく、低濃度まで効率良く除去することができ、かつ、寿命の長い液状炭化水素用の脱硫剤の最適な使用方法を提供する。

金属系脱硫剤を使用し、水素を添加することなく灯油中の硫黄分を除去する方法であって、脱硫条件が下記式（１）を満足することの特徴とする脱硫方法：

$$1.06 \times P_{o.p.}^{0.44} < T_{o.p.} / T_{50} < 1.78 \times P_{o.p.}^{0.22} \quad \dots (1)$$

（式中、 $T_{o.p.}$ は運転温度（℃）であり、 $P_{o.p.}$ は運転圧力（MPa）であり、 T_{50} はJISK 2254石油製品－蒸留試験方法に規定する常圧法蒸留試験方法により求めた50%留出時の留出温度である。）

明 細 書

液状炭化水素の脱硫方法及び燃料電池用水素の製造方法

技術分野

本発明は、金属系脱硫剤を使用し、液状炭化水素中の硫黄分を低濃度まで効率良く除去する方法、及び燃料電池用水素の製造方法に関するものである。

背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のLPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素の使用が研究されている。

燃料電池を民生用や自動車用などに利用する場合、上記石油系炭化水素、特に灯油、軽油、ガソリンは常温常圧で液状であって、保

管及び取り扱いが容易である上、ガソリンスタンドや販売店など、供給システムが整備されていることから、水素源として有利である。

この石油系炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素を、改質触媒の存在下にオートサーマル改質、水蒸気改質又は部分酸化改質する方法が用いられる。このような改質処理においては、上記改質触媒は、炭化水素中の硫黄分により被毒されるため、触媒寿命の点から、該炭化水素に脱硫処理を施し、硫黄分を低濃度まで除去することが肝要である。

燃料電池用水素の製造を目的とした市販灯油の改質処理において、灯油による改質触媒の被毒を抑制するためには、灯油中の硫黄分を、長時間に渡り 0.2 質量 ppm 以下、好ましくは 0.1 質量 ppm 以下に低減させる必要がある。

脱硫した灯油を工業的に製造する方法としては、通常、水素化脱硫法が用いられる。この方法は、例えば、Co-Mo/アルミナや Ni-Mo/アルミナなどの水素化脱硫触媒と ZnO などの硫化水素吸着剤を用い、常圧～5 MPa の圧力下、200～400℃の温度で水素化脱硫するものである。しかし、この方法では、水素をリサイクルする必要が生じ、燃料電池用燃料油を製造するための設備が複雑になり、また、用役消費量が増加するなど、問題が多い。従って、小型の燃料電池システムでは、燃料電池用燃料油の製造に水素化脱硫法を用いると、システムが非常に複雑になってしまう。そのため、水素の添加を必要としない脱硫システムが求められている。

一方、石油系炭化水素中の硫黄分を、水素化精製処理を行うことなく、温和な条件で吸着除去し、硫黄含量を 0.2 質量 ppm 以下

に低減し得る脱硫剤として、ニッケル系あるいはニッケル－銅系吸着剤（脱硫剤）が知られている〔特公平6－65602号公報、同平7－115842号公報、同平7－115843号公報、特開平1－188405号公報、同平2－275701号公報、同平2－204301号公報、同平5－70780号公報、同平6－80972号公報、同平6－91173号公報、同6－228570号公報（以上、ニッケル系吸着剤）、特開平6－315628号公報（ニッケル－銅系吸着剤）〕。

上記ニッケル系あるいはニッケル－銅系脱硫剤を利用する灯油の脱硫方法について、種々の脱硫条件が提案されている。しかしながら、原料となる灯油はその製造方法により、品質が変化するにも拘わらず、原料となる灯油の品質と、最適な脱硫処理条件との関係は明らかにされておらず、脱硫剤の性能を最大限に発揮できるまでには至っていない。また、ガソリン留分や軽油留分を原料として用いる場合についても、その詳細については開示されていない。

例えば、上記特公平6－65602号公報及び特公平7－115842号公報には、ニッケル系脱硫剤を用い、水素を添加しない灯油の脱硫方法が開示されており、脱硫の反応条件も記載されている。しかしながら、灯油の品質に応じた最適な脱硫条件の詳細については何も述べられていない。

上記特開平1－188405号公報にも、ニッケル系脱硫剤を用い、水素を添加しない灯油の脱硫方法が開示されており、脱硫の反応条件が記載されているが、この反応条件は、上記特公平6－65602号公報記載の反応条件の範囲を単純に広げただけのものである。

る。従って、上記と同様に、灯油の品質に応じた最適な脱硫条件の詳細については何も述べられていない。

また、特公平 6-65602 号公報の実施例で用いられた原料灯油と特開平 1-188405 号公報の実施例で用いられた原料灯油の品質は殆ど同等であるにも拘わらず、最適とされる温度範囲は異なっている。これは、灯油の品質と最適な脱硫条件との関係が見出されていないために、矛盾した結果となったものと考えられる。

上記特公平 7-115843 号公報にも、ニッケル系脱硫剤を用い、水素を添加しない灯油の脱硫方法が開示されており、最適とされる脱硫条件の範囲が開示されているが、その条件範囲は、上記特公平 6-65602 号公報、特公平 7-115842 号公報及び特開平 1-188405 号公報記載の範囲を包含するものであり、何ら新たな情報は含まれていない。また、この公報にも灯油の品質と最適な脱硫条件との関係については何も述べられていない。

上記特許公報の他、本願出願人による、特開 2001-342466 号、同 2001-342465 号、同 2001-279274 号、同 2001-279281 号、同 2001-279260 号、同 2001-279259 号、同 2001-279257 号、同 2001-279255 号、同 2001-278602 号、同 2001-276605 号及び同 2001-252556 号の各公報にも、ニッケル系脱硫剤を用い、水素を添加しない脱硫方法が開示されており、脱硫の反応条件が記載されているが、灯油の品質とそれに応じた最適な脱硫条件との関係は見出されていなかった。

発明の開示

上記現状において、本発明の目的は、灯油などの液状炭化水素油中の硫黄分を、好ましくは水素を添加することなく、低濃度まで効率良く除去することができ、かつ、寿命の長い灯油などの液状炭化水素用脱硫剤の最適な使用方法を提供することである。

本発明者らは、灯油などの液状炭化水素油の品質と脱硫性能との関係を鋭意研究した結果、液状炭化水素の蒸留性状とそれに対応する最適な脱硫条件の間に一定の関係が有ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

1. 金属系脱硫剤を使用し、液状炭化水素中の硫黄分を除去する方法であって、脱硫条件が下記式(1)を満足することを特徴とする脱硫方法：

$$1.06 \times P_{ope}^{0.44} < T_{ope} / T_{50} < 1.78 \times P_{ope}^{0.22} \quad \dots (1)$$

(式中、 T_{ope} は運転温度(℃)であり、 P_{ope} は運転圧力(MPa)であり、 T_{50} はJISK2254石油製品一蒸留試験方法に規定する常圧法蒸留試験方法により求めた50%留出時の留出温度である。)、

2. 脱硫条件が、下記式(2)を満足することを特徴とする上記1に記載の脱硫方法：

$$1.19 \times P_{ope}^{0.35} < T_{ope} / T_{50} < 1.68 \times P_{ope}^{0.24} \quad \dots (2)$$

(式中、 T_{ope} 、 P_{ope} 及び T_{50} は、上記1で定義したとおりであ

る。)、

3. 水素を添加しないことを特徴とする上記 1 又は 2 に記載の脱硫方法、

4. 金属系脱硫剤が、少なくともニッケル (Ni) を含む金属元素を多孔質無機酸化物に担持してなる脱硫剤であることを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の脱硫方法、

5. 金属系脱硫剤が、ニッケル-銅系脱硫剤であることを特徴とする上記 4 に記載の脱硫方法、

6. 液状炭化水素がガソリン留分、灯油留分及び軽油留分から選ばれる 1 種である上記 1 ~ 5 のいずれかに記載の脱硫方法、

7. 上記 1 ~ 6 のいずれかに記載の脱硫方法によって脱硫された液状炭化水素を改質処理することを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、

8. 改質処理が、部分酸化改質処理、オートサーマル改質処理又は水蒸気改質処理であることを特徴とする上記 7 に記載の燃料電池用水素の製造方法、

9. 部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム又はニッケルを含むことを特徴とする上記 8 に記載の燃料電池用水素の製造方法、

10. 改質触媒が、酸化マンガン、酸化セリウム又は酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする上記 9 に記載の燃料電池用水素の製造方法、

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の脱硫方法は、金属系脱硫剤を使用し、水素を添加することなく液状炭化水素中の硫黄分を除去する方法であって、脱硫条件が下記式（１）を満足することを特徴とする：

$$1.06 \times P_{o.p.}^{0.44} < T_{o.p.} / T_{50} < 1.78 \times P_{o.p.}^{0.22} \quad \dots (1)$$

（式中、 $T_{o.p.}$ は運転温度（℃）であり、 $P_{o.p.}$ は運転圧力（MPa）であり、 T_{50} はJISK 2254石油製品一蒸留試験方法に規定する常圧法蒸留試験方法により求めた50%留出時の留出温度である。）。

本発明の脱硫方法で用いる金属系脱硫剤には、特に制限はないが、担体上に少なくともニッケルを含む金属元素が担持されたものが好ましい。ニッケル以外に必要なに応じて少量混在させる金属元素としては、例えば、銅、コバルト、鉄、マンガン、クロムなどが挙げられる。金属系脱硫剤としては、特にニッケル－銅系脱硫剤が好ましい。

少なくともニッケルを含む金属系脱硫剤におけるニッケルの担持量は、脱硫剤全量に基づき、金属ニッケルとして30質量%以上であることが好ましい。この金属ニッケルの量が30質量%以上であると脱硫性能が充分に発揮される。また、担持量があまり多すぎると担体の割合が少なくなつて、脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となる。脱硫性能及び機械的強度などを考慮すると、この金属ニッケルのより好ましい担持量は、50～80質量%の範囲

である。

また、担体としては、多孔質担体が好ましく、特に多孔質の無機酸化物が好ましい。多孔質無機酸化物としては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、白土、粘土及び珪藻土などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、特にシリカーアルミナが好適である。

上記担体に、金属を担持させる方法については特に制限はなく、含浸法、共沈法、混練法などの公知の任意の方法を採用することができる。

好ましい脱硫剤であるシリカーアルミナ担体上にニッケルを担持させてなる脱硫剤は、例えば以下に示すような共沈法によって製造することができる。

この共沈法においては、まずニッケル源及びアルミニウム源を含む酸性水溶液又は酸性水分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性水溶液又は酸性水分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル及びこれらの水和物などが挙げられる。また、アルミニウム源としては、硝酸アルミニウム、擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ、バイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、γ-アルミナなどが挙げられる。

一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、特に制限されず、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸、及びそれらの

ナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが挙げられる。

次に、このようにして調製した酸性水溶液又は酸性水分散液と塩基性水溶液を、それぞれ50～90℃程度に加温して、両者を混合し、さらに50～90℃程度の温度に保持して反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは200～400℃の範囲の温度において焼成することにより、シリカーアルミナ担体上にニッケルが担持された脱硫剤が得られる。

以下、上記のようにして得た金属系脱硫剤を用いた、液状炭化水素の脱硫処理条件について説明する。

本発明者らは、液状炭化水素の脱硫処理条件（運転圧力及び運転温度）は、用いる液状炭化水素の蒸留性状に応じた適切な範囲があることを見出した。すなわち、運転圧力（ P_{op} ）及び運転温度（ T_{op} ）が、下記式（1）：

$$1.06 \times P_{op}^{0.44} < T_{op} / T_{50} < 1.78 \times P_{op}^{0.22} \quad \dots (1)$$

を満足する場合に、液状炭化水素中の硫黄分を十分除去可能となり、且つ、長期間に渡り、金属系脱硫剤の脱硫性能を保持することが可能となるのである。より好ましくは、運転圧力（ P_{op} ）及び運転温度（ T_{op} ）が、下記式（2）：

$$1.19 \times P_{op}^{0.35} < T_{op} / T_{50} < 1.68 \times P_{op}^{0.24} \quad \dots (2)$$

を満足する場合である。

ここで、 T_{op} は運転温度（℃）であり、 P_{op} は運転圧力（MPa）であり、 T_{50} はJISK 2254石油製品—蒸留試験方法に規定する常圧法蒸留試験方法により求めた50%留出時の留出温度である。尚、運転圧力の単位として、MPaの代わりにkg/cm²Aを用いると、上記式（1）及び式（2）はそれぞれ下記式（1'）及び式（2'）のように換算される。

$$0.38 \times P_{op}^{0.44} < T_{op} / T_{50} < 1.07 \times P_{op}^{0.22} \quad \dots (1')$$

$$0.53 \times P_{op}^{0.35} < T_{op} / T_{50} < 0.96 \times P_{op}^{0.24} \quad \dots (2')$$

T_{50} は、用いる液状炭化水素の蒸留性状を示す1つのパラメータである。これを基に上記式から脱硫処理条件を決定することにより、液状炭化水素の蒸留性状に応じた最適な脱硫条件を決定することができるのである。

T_{op} / T_{50} が、下限値（上記式（1）における、 $1.06 \times P_{op}^{0.44}$ ）を下回ると脱硫反応速度が遅くなるため、脱硫性能は低下する。また、上限値（上記式（1）における、 $1.78 \times P_{op}^{0.22}$ ）を上回ると、コーク前駆体、あるいは、コーク生成量が増加するため、金属系脱硫剤の脱硫性能を長期間に渡り保持することができなくなる。

次に、金属系脱硫剤を用いて、液状炭化水素を脱硫処理する際の

手順について説明する。

まず、脱硫剤を脱硫器に充填する。この脱硫器に水素を供給し、 $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 程度の温度において、脱硫剤の還元処理を行う。あるいは、脱硫剤を、予め他の還元装置で還元し、安定化処理を施したものを使用してもよい。この場合は、脱硫器内での脱硫剤の還元処理温度は $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度で行う。脱硫器への水素供給を停止し、灯油などの液状炭化水素を脱硫器中に上向き又は下向きの流れで流通させる。この際、灯油などの液状炭化水素の液時空間速度(LHSV)は、例えば、 $0.1 \sim 2 \text{ hr}^{-1}$ であることが好ましい。このとき、上記式(1)、好ましくは式(2)を満足する運転圧力及び運転温度を適用する。

本発明の脱硫方法によって得られる脱硫灯油などの脱硫された液状炭化水素は、硫黄濃度が 0.2 質量ppm以下、好ましくは 0.1 質量ppm以下、より好ましくは 0.05 質量ppm以下であり、燃料電池用水素の製造に用いる燃料油として非常に好ましいものである。また、本発明の脱硫方法においては、灯油などの液状炭化水素に水素を添加する方法及び添加しない方法のいずれの方法も採用することができるが、複雑なシステムを必要とせず、小型の燃料電池に用いる燃料油の製造に適しているという点で水素を添加しない方法を採用することが好ましい。

次に、本発明の燃料電池用水素の製造方法（以下、本発明の製造方法という）について説明する。

本発明の燃料電池用水素の製造方法は、上記本発明の脱硫方法によって脱硫された灯油などの液状炭化水素を改質処理することを特

徴とする。

本発明の製造方法においては、上記本発明の脱硫方法を用いて脱硫した灯油などの液状炭化水素を、部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒（以下、全てをまとめて、単に改質触媒ということもある）と接触させる改質処理により、燃料電池用水素を製造するものである。

本発明の製造方法において用いられる改質触媒としては特に制限はなく、従来から炭化水素の改質触媒として知られている公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような改質触媒としては、例えば適当な担体にニッケルやジルコニウム、あるいはルテニウム、ロジウム、白金などの貴金属を担持したものを挙げることができる。上記担持金属は一種でもよく、二種以上を組み合わせてもよい。これらの触媒の中で、ニッケルを担持させたもの（以下、ニッケル系触媒という）とルテニウムを担持させたもの（以下、ルテニウム系触媒という）が好ましく、これらは、部分酸化改質処理、オートサーマル改質処理又は水蒸気改質処理中の炭素析出を抑制する効果大きい。

上記改質触媒を担持させる担体には、酸化マンガン、酸化セリウム、ジルコニア等が含まれていることが好ましい。

ニッケル系触媒の場合、ニッケルの担持量は担体基準で3～60質量%の範囲が好ましい。この担持量が3質量%未満では、部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒の活性が十分に発揮されないおそれがあり、一方、60質量%を超えると、その担持量に見合った触媒活性の向上効果があまり認められず、む

しる経済的に不利となる場合がある。触媒活性及び経済性などを考慮すると、ニッケルのより好ましい担持量は5～50質量%であり、特に10～30質量%の範囲が好ましい。

また、ルテニウム系触媒の場合、ルテニウムの担持量は担体基準で0.05～20質量%の範囲が好ましい。ルテニウムの担持量が0.05質量%未満では、部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒の活性が十分に発揮されないおそれがあり、一方、20質量%を超えると、その担持量に見合った触媒活性の向上効果があまり認められず、むしろ経済的に不利となる場合がある。触媒活性及び経済性などを考慮すると、ルテニウムのより好ましい担持量は0.05～15質量%であり、特に0.1～2質量%の範囲が好ましい。

部分酸化改質処理における反応条件としては、通常、圧力は常圧～5 MPa・G、温度は400～1100℃、酸素(O₂)／カーボン(モル比)は0.2～0.8、液時空間速度(LHSV)は0.1～100 hr⁻¹の条件が採用される。

また、オートサーマル改質処理における反応条件としては、通常、圧力は常圧～5 MPa・G、温度は400～1100℃、スチーム／カーボン(モル比)は0.1～10、酸素(O₂)／カーボン(モル比)は0.1～1、液時空間速度(LHSV)は0.1～2 hr⁻¹、ガス時空間速度(GHSV)は1000～100000 hr⁻¹の条件が採用される。

さらに、水蒸気改質処理における反応条件としては、水蒸気と燃料油に由来する炭素との比であるスチーム／カーボン(モル比)は、

通常 1.5 ～ 10、好ましくは 1.5 ～ 5、より好ましくは 2 ～ 4 の範囲で選定される。スチーム／カーボン（モル比）が 1.5 未満では、水素の生成量が低下するおそれがあり、また 10 を超えると、過剰の水蒸気を必要とし、熱ロスが大きく、水素製造の効率が低下する場合があります好ましくない。

また、水蒸気改質触媒層の入口温度を 630℃ 以下、さらには 600℃ 以下に保って水蒸気改質を行うのが好ましい。入口温度が 630℃ を超えると、燃料油の熱分解が促進され、生成したラジカルを経由して触媒あるいは反応管壁に炭素が析出して、運転が困難になる場合がある。なお、触媒層出口温度は特に制限はないが、650 ～ 800℃ の範囲が好ましい。650℃ 未満では水素の生成量が十分でないおそれがあり、800℃ を超えると、反応装置を耐熱材料で構成する必要が生じる場合があります、経済的に好ましくない。

反応圧力は、通常常圧～3 MPa・G、好ましくは常圧～1 MPa・G の範囲であり、また、LHSV は、通常 0.1 ～ 10.0 hr⁻¹、好ましくは 0.2 ～ 50 hr⁻¹ の範囲である。

本発明の製造方法においては、上記部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質により副生する CO が水素生成に悪影響を及ぼすため、CO を反応により CO₂ に変換して除くことが好ましい。

このように、本発明の製造方法によれば、燃料電池用水素を効率よく製造することができ、液状炭化水素油中の硫黄分による被毒を抑制して改質触媒の寿命を長くすることができる。

実施例

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

<脱硫剤の製造>

硫酸ニッケル・6水和物（特級、和光純薬株式会社製）730.2 g 及び硫酸銅・5水和物（特級、和光純薬株式会社製）151.3 g を、80℃に加熱したイオン交換水8 Lに溶解し、これに擬ペーナイト（商品名：C-A P、 Al_2O_3 として67質量%、触媒化成工業株式会社製）16.0 gを混合した。これに、1 N硫酸300 mLを加えてpHを2に調整し、調製液Aを得た。別に用意した、80℃に加熱したイオン交換水に炭酸ナトリウム600.0 gを溶解し、水ガラス（J-1号、Si濃度29質量%、日本化学工業社製）180.2 gを加えて調製液Bを得た。調製液A及び調製液Bの温度をそれぞれ80℃に保持しながら、両者を瞬時に混合し、1時間攪拌した。その後、イオン交換水60 Lを用いて沈殿ケーキを洗浄・濾過を行い、120℃送風乾燥機にて生成物を12時間乾燥し、350℃で3時間焼成した。その後、打錠成形により脱硫剤を成形し、これを再度粉砕することにより、平均粒径0.8 mmのニッケル-銅系脱硫剤（脱硫剤）を得た。

<脱硫剤の性能評価>

内径17 mmのSUS製反応管に、上記で得た脱硫剤23 mLを充填した。常圧下、水素気流中で反応管を120℃に昇温し、30分間保持した後、反応管を徐々に350℃まで昇温し、20時間保持することにより脱硫剤を活性化した。その後、反応管の温度を1

40℃まで降温し、保持した。

反応管に、下記表 1 に蒸留性状等を示す液状炭化水素を、液時空間速度 (LHSV) 3 hr^{-1} で供給し、反応管出口に設けられた圧力調整弁で、下記表 2 に示す圧力に調整し、同じく表 2 に示す温度で脱硫処理を行った。結果を表 2 に示す。

表 1 に示す液状炭化水素の蒸留性状は、JIS K 2254 石油製品—蒸留試験方法に規定する常圧法蒸留試験方法に従って測定した。

表 1 : 灯油の蒸留性状等

	留出温度				
留出量(vol%)	灯油 A	灯油 B	灯油 C	軽油 A	ガソリン A
0	150.0	152.0	152.5	148.0	31.0
5	162.5	166.0	171.0	161.0	40.0
10	164.0	167.0	176.0	170.0	44.5
20	170.0	175.5	185.5	182.0	55.0
30	176.0	184.0	193.5	196.0	64.0
40	183.0	193.5	200.5	213.0	77.0
(T ₅₀)	50	191.5	203.5	231.0	95.0
60	201.0	214.0	216.0	252.0	109.0
70	211.5	224.0	224.0	271.0	123.0
80	221.5	237.5	235.0	293.0	133.0
90	236.5	254.0	249.0	322.0	142.0
95	247.0	265.5	258.5	—	153.0
97	254.0	271.0	264.0	—	—
100	259.5	274.5	267.0	352.0	172.0
全留出量(vol%)	98.5	98.5	99.0	99.0	99.5
残留油(vol%)	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0
消失量(vol%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
密度(g/cc)@15℃	0.7893	0.7968	0.7971	0.8082	0.7500
硫黄濃度 (質量 ppm)	31	64	48	11	6

表 2 中の「0.2 ppm 破過寿命 (液状炭化水素/脱硫剤)」は、脱硫剤の性能を示す指標であり、脱硫処理開始時から脱硫された灯

油などの液状炭化水素中の硫黄濃度が 0.2 質量 ppm を超えるまでの時間における、単位脱硫剤容量 (cc) 当たりの液状炭化水素処理容量 (cc) を示す値である。

表 2 中の式 (1) 及び式 (2) は、前述の、用いる灯油の蒸留性状に応じた脱硫処理条件を決定するための式である。

表2：液状炭化水素の脱硫試験結果

	液状炭化水素	運転圧力[MPa] ^{*1} (kg/cm ² A)	運転温度 (°C)	T _{ope} /T ₅₀	式(1)		式(2)		0.2ppm破過寿命 (液状炭化水素/脱硫剤)
					1.06 × P _{ope} ^{0.44}	1.78 × P _{ope} ^{0.22}	1.19 × P _{ope} ^{0.35}	1.68 × P _{ope} ^{0.24}	
実施例1 実施例2 比較例1 実施例3 比較例2	灯油A (T ₅₀ = 191.5°C)	0.29(3)	220	1.15	0.62	1.36	0.78	1.25	650
			250	1.31					400
			140	0.73					220
			250	1.31					1400
実施例4 実施例5 実施例6	灯油B (T ₅₀ = 203.5°C)	0.49(5)	300	1.57	0.77	1.52	0.93	1.42	120
			250	1.23					80
			250	1.23					580
			270	1.33					920
実施例7 実施例8 比較例5 実施例9 実施例10 比較例6	灯油C (T ₅₀ = 208.5°C)	0.49(5)	300	1.47	0.77	1.52	0.93	1.42	740
			250	1.20					90
			230	1.10					450
			260	1.25					600
実施例11 実施例12 実施例13 実施例14 比較例7	軽油A (T ₅₀ = 231.0°C)	0.69(7)	150	0.72	0.90	1.64	1.04	1.53	160
			220	1.06					510
			270	1.29					1100
			330	1.58					40
実施例15 実施例16 比較例8	ガソリンA (T ₅₀ = 95.0°C)	0.29(3)	200	0.96	0.62	1.36	0.78	1.25	430
			250	1.20					820
			280	1.21					2500
			220	0.95					2000
			340	1.47					790
			110	1.16					2900
			80	0.84					2000
			50	0.53					890

*1 運転圧力の単位はMPaで表示、()内はkg/cm²A単位に換算した値

表 2 の結果から、各脱硫試験において、 T_{op}/T_{so} が、式 (1) の上限値又は下限値を超えている比較例では、0.2 ppm 破過寿命は 40 ~ 220 と低いのにに対し、 T_{op}/T_{so} が、式 (1) 又は式 (2) の上限値と下限値との間にある実施例では、0.2 ppm 破過寿命は 400 ~ 1400 と高いことがわかる。

従って、前記式 (1) 又は式 (2) において、 T_{op}/T_{so} が、それぞれの上限値と下限値との間になるように脱硫処理条件（運転温度及び運転圧力）を選択すれば、灯油中の硫黄分を長期間に渡って硫黄濃度 0.2 質量 ppm 以下まで効率良く除去することができ、同時に、脱硫剤の寿命を長くすることができることがわかる。

<脱硫灯油の改質処理試験>

上記表 2 中の実施例 5 で脱硫処理した硫黄濃度 0.2 質量 ppm 以下の灯油を燃料油として用い、ルテニウム系改質触媒（ルテニウム担持量：3 質量%）20 mL を充填した改質器で水蒸気改質処理を行った。改質条件は、圧力：大気圧、スチーム／カーボン（モル比）3、LHSV：0.5 hr⁻¹、入口温度：550℃、出口温度：750℃であった。

その結果、500 時間経過後の改質器出口での水素の転化率は 100% であった。

産業上の利用の可能性

本発明の脱硫方法によれば、用いる灯油などの液状炭化水素の蒸留性状に応じた適切な脱硫処理条件を選択することができる。適切な脱硫処理条件を用いることにより、長時間に渡り灯油などの液状

炭化水素中の硫黄分を 0.2 質量 ppm 以下に効率よく低減することができるだけでなく、脱硫剤の寿命をも長くすることができる。

本発明の燃料電池用水素の製造方法は、本発明の脱硫方法によって脱硫された灯油などの液状炭化水素を改質処理することにより、効率よく燃料電池用水素を製造することができ、また、改質触媒の寿命を長くすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 金属系脱硫剤を使用し、液状炭化水素中の硫黄分を除去する方法であって、脱硫条件が下記式（1）を満足することを特徴とする脱硫方法：

$$1.06 \times P_{ope}^{0.44} < T_{ope} / T_{50} < 1.78 \times P_{ope}^{0.22} \quad \dots (1)$$

（式中、 T_{ope} は運転温度（℃）であり、 P_{ope} は運転圧力（MPa）であり、 T_{50} はJISK2254石油製品—蒸留試験方法に規定する常圧法蒸留試験方法により求めた50%留出時の留出温度である。）

2. 脱硫条件が、下記式（2）を満足することを特徴とする請求項1に記載の脱硫方法：

$$1.19 \times P_{ope}^{0.35} < T_{ope} / T_{50} < 1.68 \times P_{ope}^{0.24} \quad \dots (2)$$

（式中、 T_{ope} 、 P_{ope} 及び T_{50} は、請求項1で定義したとおりである。）

3. 水素を添加しないことを特徴とする請求項1又は2に記載の脱硫方法。

4. 金属系脱硫剤が、少なくともニッケル（Ni）を含む金属元素を多孔質無機酸化物に担持してなる脱硫剤であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の脱硫方法。

5. 金属系脱硫剤が、ニッケル—銅系脱硫剤であることを特徴とする請求項4に記載の脱硫方法。

6. 液状炭化水素がガソリン留分、灯油留分及び軽油留分から選ばれる 1 種である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の脱硫方法。

7. 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の脱硫方法によって脱硫された液状炭化水素を改質処理することを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

8. 改質処理が、部分酸化改質処理、オートサーマル改質処理又は水蒸気改質処理であることを特徴とする請求項 7 に記載の燃料電池用水素の製造方法。

9. 部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム又はニッケルを含むことを特徴とする請求項 8 に記載の燃料電池用水素の製造方法。

10. 改質触媒が、酸化マンガン、酸化セリウム又は酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の燃料電池用水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10G25/00, C10G29/04, C01B3/40, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10G25/00-25/12, C10G29/04-29/16, C10G45/02-45/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/015804 A1 (COSMO RESEARCH INSTITUTE), 08 March, 2001 (08.03.01), & JP 2001-62297 A & EP 1224970 A1	1, 2, 4, 6 7-10
X Y	WO 01/044407 A1 (PHILIPS PETROLEUM CO.), 21 June, 2001 (21.06.01), Claim 22; examples V, VI & US 2001/27163 A1 & EP 1252256 A1 & JP 2003-517086 A & BR 15509 A	1, 2, 4-6 7-10
Y	JP 2001-279274 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Par. Nos. [0014] to [0017] (Family: none)	7-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 October, 2003 (27.10.03)	Date of mailing of the international search report 11 November, 2003 (11.11.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-342466 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Par. Nos. [0016] to [0021] & EP 1270069 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09247

Although claim 1 includes all desulfurization conditions satisfying the desired characteristics: $1.06 \times P_{\text{Ope}}^{0.44} < T_{\text{Ope}}/T_{50} < 1.78 \times P_{\text{Ope}}^{0.22}$, only specific desulfurization conditions described in Examples are disclosed within the meaning of PCT Article 5 and claim 1 is therefore not supported within the meaning of PCT Article 6.

Thus, search has been made only on the desulfurization conditions which are supported by the description and disclosed therein, that is, the specific ones described in Examples and probable conditions similar thereto.

The same applies to claim 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C10G25/00, C10G29/04, C01B3/40, H01M8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C10G25/00-25/12, C10G29/04-29/16, C10G45/02-45/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 01/015804 A1 (COSMO RESEARCH INSTITUTE) 2001.03.08 & JP 2001-62297 A & EP 1224970 A1	1, 2, 4, 6 7-10
X Y	WO 01/044407 A1 (PHILIPS PETROLEUM COMPANY) 2001.06.21, Claim 2, EXAMPLE V, VI & US 2001/27163 A1 & EP 1252256 A1 & JP 2003-517086 A & BR 15509 A	1, 2, 4-6 7-10
Y	JP 2001-279274 A (出光興産株式会社) 2001.10.10, 【0014】 ~ 【0017】 欄 (ファミリーなし)	7-10
A	JP 2001-342466 A (出光興産株式会社) 2001.12.14, 【0016】 ~ 【0021】 欄 & EP 1270069 A1	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.10.03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

請求の範囲1は、脱硫条件が「 $1.06 \times P_{o,p,e}^{0.44} < T_{o,p,e} / T_{50} < 1.78 \times P_{o,p,e}^{0.2}$ ²⁾」という所望の特性を有するあらゆる脱硫条件を包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に実施例として記載された特定の脱硫条件のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、実施例に記載されている特定の脱硫条件と同じもしくは類似の蓋然性がある条件について行った。

また請求の範囲2についても同様である。